



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Patentschrift
⑯ DE 40 03 842 C 2

⑯ Int. Cl. 6:
C 08 L 63/00
C 08 K 3/38
H 01 L 23/28

DE 40 03 842 C 2

⑯ Aktenzeichen: P 40 03 842.4-43
⑯ Anmeldetag: 8. 2. 90
⑯ Offenlegungstag: 16. 8. 90
⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 6. 97

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯
09.02.89 JP P 1-30813 01.03.89 JP P 1-50695

⑯ Patentinhaber:
Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑯ Vertreter:
TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

⑯ Erfinder:
Tomiyoshi, Kazutoshi, Takasaki, Gunma, JP;
Shiobara, Toshio, Annaka, Gunma, JP; Shiraishi,
Hatuji, Annaka, Gunma, JP; Futatsumori, Koji,
Annaka, Gunma, JP

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

US 47 01 479
JP 61-1 43 466 A

⑯ Epoxidharzmassen zum Einkapseln von Halbleitern, enthaltend kugelförmiges Siliziumdioxid

⑯ Epoxidharzmasse zum Einkapseln von Halbleitern, aus
einem Epoxidharz, einem Härtungsmittel und einem anorga-
nischen Füllstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der anorga-
nische Füllstoff (A) kugelförmiges Siliziumdioxid mit einer
mittleren Teilchengröße von 5 bis 35 μm , (B) kugelförmiges
Siliziumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 2
 μm und (C) gemahlenes Siliziumdioxid mit einer mittleren
Teilchengröße von 2 bis 15 μm umfaßt.

DE 40 03 842 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft kugelförmiges Siliciumdioxid enthaltende Epoxidharzmassen zum Einkapseln von Halbleitervorrichtungen und deren Verwendung zur Herstellung gehärteter Produkte.

5 Typische Epoxidharzmassen des Standes der Technik zum Einkapseln von Halbleitervorrichtungen sind Epoxidharzmassen mit darin vermischem Härtungsmittel, wie Phenolharz, und anorganischen Füllstoff, wie Siliciumdioxid. Diese Epoxidharzmassen sind zum Einkapseln für Halbleitervorrichtungen vorteilhaft. Aufgrund ihrer niedrigen Schmelzviskosität und ihres hohen Schmelzfließvermögens im Vergleich zu anderen hitzehärtbaren Harzmassen, wie Phenolharzmassen, bewirken diese Epoxidharzmassen eine verbesserte Feuchtigkeitsbeständigkeit bei LSI, IC und Transistoren unter Herabsetzung von Beschädigungen an den darauf aufgebrachten feinen Mustern und Drähten.

10 Die jüngste Entwicklung, daß Siliciumchips vergrößert sind und der Abstand der Verdrahtungen verkleinert ist, erfordert die Annäherung des Ausdehnungskoeffizienten von Verkapselungsmassen für Halbleiter an den von Siliciumchips. Ein Versuch besteht darin, die Menge des in die Epoxidharzmasse eingemischten Füllstoffs zu erhöhen, um somit den Ausdehnungskoeffizienten der gehärteten Masse zu verringern.

15 Andererseits besteht der Wunsch nach einer fließfähigeren Einkapselungsmasse, um somit der Nachfrage nach größeren Mehrfachanschlußstift-Bausteinen entgegenzutreten. Im allgemeinen fließt die Epoxidharzmasse beim Anstieg der Menge des Füllstoffs nur gering, und sie läßt sich zudem unzulänglich verformen, wobei des öfteren Hohlräume und Drahtverschiebungen während des Verformens gebildet werden, was zu einem gehärteten Produkt mit geringer Feuchtigkeitsbeständigkeit führt. Es besteht daher ein Bedürfnis für die Entwicklung einer Epoxidharzmasse zum Einkapseln von Halbleitern, mit hohem Fließvermögen und Verformbarkeit, welche in der Lage ist, ein gehärtetes Produkt mit niedrigem Ausdehnungskoeffizienten zu bilden.

20 25 Bei Epoxidharzmassen aus einem Epoxidharz, einem Härtungsmittel und einem anorganischen Füllstoff sind bereits einige Lösungsversuche gemacht worden, indem man zur Verminderung der Spannung ein Modifikationsmittel auf der Basis von Silicon oder Polybutadien hinzugefügt hat oder die Menge an eingemischtem anorganischen Füllmittel zur Verminderung des Ausdehnungskoeffizienten erhöht hat. Diese Lösungsversuche haben, obwohl sie die Spannung vermindern können, einige Nachteile. Die Erhöhung der Menge an eingemischtem anorganischen Füllstoff beeinflußt das Fließvermögen der Masse während des Verformens und die Feuchtigkeitsbeständigkeit des gehärteten Produkts beim Löten nach Feuchtigkeitsabsorption in ungünstiger Weise. 30 Es ist daher schwierig, einen Kompromiß zwischen den wichtigen Funktionen für Einkapselungsmassen, wie niedrige Spannung, Feuchtigkeitsbeständigkeit beim Löten nach Feuchtigkeitsabsorption und Schmelzfließvermögen zu finden.

35 Es besteht außerdem eine weitere Nachfrage nach dünneren Halbleitervorrichtungen, welche für flache Bausteine und SOJ-Bausteine typisch sind. Wenn man dünne Halbleitervorrichtungen auf Leiterplatten anbringt, könnte die Gegenwart von Feuchtigkeit im Bauteil eine Wasserdampfexplosion hervorrufen, welche Risse im Bauteil und Hohlräume auf der Oberfläche des Siliciumchips hervorrufen würden.

40 45 Es besteht deshalb ein Bedarf hinsichtlich der Entwicklung einer Epoxidharzmasse zum Einkapseln von Halbleitern mit einem hohen Fließvermögen beim Verformen, welche in der Lage ist, ein gehärtetes Produkt mit geringer Spannung und verbesserter Lötbeständigkeit, insbesondere Feuchtigkeitsbeständigkeit und Rißbeständigkeit nach Feuchtigkeitsabsorption, zu bilden.

Die US-A-4 701 479 beschreibt eine Epoxidharzmasse zum Einkapseln von Halbleitern, die als Füllstoff kugelförmiges Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 25 µm sowie pulverisiertes Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 25 µm enthält.

Die JP-A-6 1143466 beschreibt eine Epoxidharzmasse zum Versiegeln von Halbleitern, welche als Füllstoff Quarzpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 15 µm und einer spezifischen Oberfläche von 1 bis 5 m²/g enthält.

50 55 Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Epoxidharzmasse zum Einkapseln von Halbleitern, mit hohem Fließvermögen und verbesserter Verformbarkeit zur Verfügung zu stellen, welche in der Lage ist, ein gehärtetes Produkt mit niedrigem Ausdehnungskoeffizienten zu bilden. Mit verbesserter Verformbarkeit ist gemeint, daß die Formmasse beim Verformen keine Defekte, wie Hohlräume und Drahtverschiebung hervorruft.

60 65 Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, eine Epoxidharzmasse zum Einkapseln für Halbleiter zur Verfügung zu stellen, die beim Verformen ein hohes Fließvermögen aufweist und in der Lage ist, ein gehärtetes Produkt mit niedriger Spannung und verbesserter Lötbeständigkeit nach Feuchtigkeitsabsorption, insbesondere Feuchtigkeitsbeständigkeit und Rißbeständigkeit nach Feuchtigkeitsabsorption in Kombination mit anderen Behandlungen einschließlich Löten, zu bilden.

Es sind Untersuchungen über anorganische Füllstoffe für Epoxidharzmassen zum Einkapseln von Halbleitern durchgeführt worden. Verschiedene Nachteile von Epoxidharzmassen des Standes der Technik konnten durch Verwendung einer Mischung aus (A) kugelförmigem Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 35 µm, (B) kugelförmigem Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 2 µm und (C) gemahlenem Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 15 µm als anorganischer Füllstoff, vorzugsweise einer Mischung aus 20 bis 80 Gew.-% kugelförmigem Siliciumdioxid (A), 1 bis 20 Gew.-% kugelförmigem Siliciumdioxid (B) und 20 bis 80 Gew.-% gemahlenem Siliciumdioxid (C), bewegen auf das Gesamtgewicht des Füllstoffes, beseitigt werden. Auf diese Weise erhält man eine Epoxidharzmasse zum Einkapseln von Halbleitern mit hohem Fließvermögen beim Verformen, welche in ein Produkt mit geringer Spannung und verbesserter Lötbeständigkeit nach Feuchtigkeitsabsorption gehärtet werden kann.

Die Erfindung betrifft somit eine Epoxidharzmasse zum Einkapseln von Halbleitern, aus einem Epoxidharz, einem Härtungsmittel und einem anorganischen Füllstoff, worin der anorganische Füllstoff (A) kugelförmiges

Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 35 μm , (B) kugelförmiges Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 2 μm und (C) gemahlenes Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 15 μm umfaßt.

Das vorliegend verwendete Epoxidharz ist nicht besonders beschränkt, soweit es mindestens zwei Epoxidgruppen in seinen Molekülen aufweist. Beispiele dafür schließen Ortho-Kresol-Epoxidharze vom Novolak-Typ, phenolische Epoxidharze vom Novolak-Typ, cycloaliphatische Epoxidharze, Epoxidharze vom Bisphenol-Typ, substituierte oder unsubstituierte Epoxidharze vom Triphenolalkan-Typ und halogenierte Vertreter der vorstehenden Epoxidharze alleine und eine Mischung aus zwei oder mehreren von ihnen ein. Bevorzugt sind Kresol-Epoxidharze vom Novolak-Typ und phenolische Epoxidharze vom Novolak-Typ.

Das Härtungsmittel kann im Einklang mit dem speziellen Typ des Epoxidharzes ausgewählt werden. Typische Beispiele sind Amin- und Acetanhydridhärtungsmittel sowie phenolische Novolak-Härtungsmittel. Die phenolischen Novolak-Härtungsmittel sind insbesondere bevorzugt im Hinblick auf die Verformbarkeit und Feuchtigkeitsbeständigkeit der Epoxidharzmasse. Beispiele für phenolische Novolak-Härtungsmittel sind Novolak-Phenolharze und Novolak-Kresolharze.

Das Härtungsmittel kann in nicht eingeschränkter Menge eingemischt werden. Wenn das Härtungsmittel ein Phenol-Novolak-Härtungsmittel ist, dann wird es vorzugsweise in der Weise eingemischt, daß das Molverhältnis der Epoxidgruppe im Epoxidharz zur phenolischen Hydroxylgruppe im Härtungsmittel im Bereich von 2 : 1 bis 2 : 3 liegt.

Ein Härtungsbeschleunigungsmittel kann vorzugsweise in die Masse zur Beschleunigung der Reaktion zwischen dem Epoxidharz und dem Härtungsmittel eingemischt werden. Beispiele für Härtungsbeschleunigungsmittel schließen Imidazole, Undecen-Verbindungen, wie 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-7-undecen (DBU), Phosphinverbindungen, wie Triphenylphosphin, tertiäre Amine und Cycloamidine allein und Mischungen davon ein. Die Menge des eingemischten Härtungsbeschleunigungsmittels ist nicht besonders eingeschränkt und kann in wirksamen Mengen verwendet werden.

Weiterhin kann ein Siliconpolymer vorzugsweise in die erfundungsgemäße Epoxidharzmasse eingemischt werden, um somit die Spannungen herabzusetzen. Mit dem hinzugefügten Siliconpolymer weist das gehärtete Produkt im Wärmeschocktest ein verminderteres Auftreten von Rissen in den Bausteinen auf. Beispiele für Siliconpolymere schließen Siliconöle, Siliconharze, Siliconkautschuks, wobei jeweils eine Epoxid-, Amino-, Carbonyl-, Hydroxyl-, Hydrosilyl- oder Vinylgruppe vorhanden ist, und Copolymere aus diesen Siliconpolymeren mit organischen Polymeren, wie Phenol-Novolak-Harze und epoxidierte Phenol-Novolak-Harze, ein.

Das Siliconpolymer kann in Mengen von 1 bis 50 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge von Epoxidharz und Härtungsmittel eingemischt werden.

Erfundungsgemäß wird ein spezifischer Siliciumdioxidfüllstoff als anorganischer Füllstoff in die Epoxidharzmasse zum Einkapseln von Halbleitern, welche das Epoxidharz und das Härtungsmittel als wesentliche Bestandteile und das oben beschriebene Härtungsbeschleunigungsmittel als wahlweisen Bestandteil enthält, eingeschüttet.

Das vorliegend verwendete kugelförmige Siliciumdioxid weist eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 35 μm , vorzugsweise 8 bis 32 μm auf.

Wenn die mittlere Teilchengröße des kugelförmigen Siliciumdioxids weniger als 5 μm beträgt, dann weist das gehärtete Produkt im Wärmekreislauf eine geringere Rißbeständigkeit auf. Wenn die mittlere Teilchengröße des kugelförmigen Siliciumdioxids mehr als 35 μm beträgt, dann könnte beim Formen eine Drahtverschiebung auftreten.

Man erhält das kugelförmige Siliciumdioxid nach einer Vielzahl von Verfahren, einschließlich Schmelzen von natürlichem Quarz, Hydrolyse oder Heißschmelzen von gereinigtem Chlorsilan oder Alkoxysilan und Solgel-Verfahren.

Gemäß der Erfindung wird eine Mischung aus (A) kugelförmigem Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 35 μm , vorzugsweise 8 bis 32 μm , (B) kugelförmigem Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 2 μm , vorzugsweise 0,5 bis 1,5 μm und (C) gemahlenem Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 15 μm , vorzugsweise 3 bis 12 μm , als Füllstoff verwendet. Die Verwendung von diesen drei Siliciumdioxid-Arten schafft eine Epoxidharzmasse mit Fließvermögen und auch Lötbeständigkeit nach Feuchtigkeitsabsorption, wodurch ein gehärtetes Produkt mit geringen Spannungen zur Verfügung gestellt wird.

Das kugelförmige Siliciumdioxid (A) weist vorzugsweise eine spezifische Oberfläche bis zu 2,5 m^2/g , vorzugsweise 0,4 bis 1,4 m^2/g auf, da die Masse außerdem ein verbessertes Fließvermögen aufweist. Das vorstehend beschriebene kugelförmige Siliciumdioxid ist am meisten bevorzugt. Die Menge an eingemischtem kugelförmigem Siliciumdioxid (A) liegt im Bereich von 20 bis 80%, insbesondere 20 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten anorganischen Füllstoffs. Massen mit einem Füllstoff, der weniger als 20 Gew.-% kugelförmiges Siliciumdioxid (A) enthält, können manchmal ein geringes Fließvermögen zeigen, währenddessen Massen mit Füllstoff, der mehr als 80 Gew.-% kugelförmiges Siliciumdioxid (A) aufweist manchmal eine geringe Lötbeständigkeit nach Feuchtigkeitsabsorption aufweisen.

Kugelförmiges Siliciumdioxid (B) bewirkt die Verbesserung des Fließvermögens der Masse, wenn dieses zu dem kugelförmigen Siliciumdioxid (A) hinzugefügt wird. Das kugelförmige Siliciumdioxid (B) weist vorzugsweise eine spezifische Oberfläche von bis zu 15 m^2/g , vorzugsweise 4 bis 10 m^2/g auf, wodurch die Masse weiterhin hinsichtlich ihrer Fließfähigkeit verbessert wird. Die Menge an eingemischtem kugelförmigen Siliciumdioxid (B) liegt im Bereich von 1 bis 20%, insbesondere 5 bis 15%, bezogen auf das Gewicht des gesamten anorganischen Füllstoffs. Massen mit Füllstoff, die weniger als 1 Gew.-% kugelförmiges Siliciumdioxid (B) enthalten können manchmal ein unzureichendes Fließvermögen aufweisen, währenddessen Massen mit Füllstoff, der mehr als 20 Gew.-% kugelförmiges Siliciumdioxid (B) enthält, manchmal eine geringe Lötbeständigkeit nach Feuchtig-

keitsabsorption aufweisen.

Gemahlenes Siliciumdioxid (C) bewirkt die Verbesserung der Löteigenschaften eines gehärteten Produkts nach Feuchtigkeitsabsorption ohne die Fließfähigkeit der Masse zu beeinflussen. Das gemahlene Siliciumdioxid ist nicht besonders eingeschränkt, solange es eine mittlere Teilchengröße von 2 bis 15 μm aufweist.

5 Man erhält das gemahlene Siliciumdioxid vorzugsweise durch feines Zerkleinern von kugelförmigem Siliciumdioxid.

Das kugelförmige Siliciumdioxid, aus dem das gemahlene Siliciumdioxid (C) hergestellt wird, ist nicht besonders eingeschränkt, wobei allerdings kugelförmige Siliciumdioxidteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 20 bis 50 μm und kugelförmige Siliciumdioxidteilchen mit einer Teilchengröße von mindestens 75 μm bevorzugt sind. Diese kugelförmigen Siliciumdioxidteilchen können nach allgemein bekannten Verfahren fein zerkleinert werden, wobei das Mahlen in der Kugelmühle bevorzugt ist. Es versteht sich, daß das gemahlene Siliciumdioxid, das durch Mahlen von kugelförmigem Siliciumdioxid erhalten wird, eine Masse ist, die kugelförmige Siliciumdioxidteilchen, deren Oberfläche aufgeraut ist, halbkugelförmige Stücke, die aus Teilung von Teilchen entstanden sind, halbkugelförmige Stücke mit abgerundeten Ecken und andere Stücke mit irregulärer Gestalt umfaßt.

15 Die Menge des eingemischten gemahlenen Siliciumdioxids (C) liegt im Bereich von 20 bis 80%, insbesondere von 20 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten anorganischen Füllstoffs. Massen mit Füllstoff, der weniger als 20 Gew.-% gemahlene Siliciumdioxid (C) enthält, können manchmal eine geringe Lötbeständigkeit des gehärteten Produkts nach Feuchtigkeitsabsorption aufweisen, währenddessen Massen mit Füllstoff, der mehr als 80 Gew.-% gemahlene Siliciumdioxid (C) enthält, manchmal zu einer geringen Fließfähigkeit führen.

20 Zusätzlich zu der oben beschriebenen Siliciumdioxidmischung können, solange das Ziel der Erfindung erreicht wird, alle gewünschten anorganischen Füllstoffe, wie Glasfasern, in die vorliegende Masse eingemischt werden.

Das Siliciumdioxid und die anderen anorganischen Füllstoffe können mit Haftmitteln, wie γ -Glycidoxypolytrimethoxysilan auf herkömmliche Weise vor dem Einmischen in die Masse oberflächenbehandelt werden.

25 In der bevorzugten erfindungsgemäßen Masse sind 250 bis 700 Teile, insbesondere 300 bis 550 Gew.-Teile des Füllstoffs pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge von Epoxidharz und Härtungsmittel vorhanden.

Zusätzlich zu den oben genannten Bestandteilen kann die erfindungsgemäße Masse weiterhin, falls erwünscht, verschiedene gut bekannte Zusatzstoffe enthalten. Die Zusatzstoffe schließen Trennmittel, z. B. Wachse, wie Carnauba-Wachs und Fettsäuren, wie Sterinsäure und deren Metallsalze; Pigmente, wie Ruß, Kobaltblau und rotes Eisenoxid; Flammverzögerungsmittel, wie Antimonoxid und Halogenide, Haftmittel, wie Epoxysilan, Vinylsilikan, Borverbindungen und Alkyltitannate; Antioxidantien und dergleichen allein oder Mischungen davon ein.

30 Die erfindungsgemäße Epoxidharzmasse kann beispielsweise durch gleichförmiges Vermischen der Mengen der oben genannten notwendigen Bestandteile, Vermahlen der Mischung in einer auf 70 bis 95°C vorgeheizten Mahlvorrichtung, wie eine Knetvorrichtung, Walzmühle und Extruder, Abkühlen der Mischung und Zerkleinern der Mischung hergestellt werden. Ein bevorzugtes Verfahren ist das Schmelzischen unter Verwendung einer Mischwalze oder eines Extruders. Die Reihenfolge des Mischens der Bestandteile ist nicht kritisch.

35 Die erfindungsgemäße Epoxidharzmasse wird zum Einkapseln von Halbleitervorrichtungen, wie IC, LSI, Transistoren Thyristoren und Dioden als auch bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen verwendet.

Die Halbleitervorrichtungen können nach gut bekannten Verformungsverfahren, wie Preßspritzen, Spritzgießen und Vergießen, eingekapselt werden. Sehr oft wird die Epoxidharzmasse bei Temperaturen von 150 bis 40 180°C verformt und bei Temperaturen von 150 bis 180°C während 2 bis 16 Stunden nachgehärtet.

Beispiele

45 Die erfindungsgemäßen Beispiele sind nicht einschränkend und dienen lediglich der Erläuterung der Erfindung. Wenn nichts anderes angegeben ist, sind alle Teile und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen.

Beispiele 1 bis 5 und Vergleichsbeispiele 1 bis 4

50 Man stellt eine Grundmasse her, indem man 58 Teile eines epoxidierten Novolak-Kresolharzes mit einem Epoxidäquivalent von 200 und einem Erweichungspunkt von 65°C, 6 Teile bromiertes epoxidiertes Novolak-Phenolharz mit einem Epoxidäquivalent von 280, 36 Teile eines Novolak-Phenolharzes mit einem Phenoläquivalent von 110 und einem Erweichungspunkt von 80°C, 0,7 Teile Triphenylphosphin, 10 Teile Antimontrioxid, 0,5 Teilen Canauba-Wachs, 1,6 Teile γ -Glycidoxypolytrimethoxysilan und 1 Teil Kohlenstoff vermischt. Man stellt die Epoxidharzmassen her, indem man die Grundmasse mit den in Tabelle 1 gezeigten Siliciumdioxidmischungen vermischt. Man vermischt die Mischung unter Schmelzen in einer Mischwalze bei 80°C während 5 Minuten, überführt in Platten- bzw. Folienform, kühlt herunter und zerkleinert.

55 Mit den Massen führt man folgende Untersuchungen durch. Die Ergebnisse sind ebenfalls der Tabelle 1 zu entnehmen.

(i) Spiralfließfähigkeit

60 Man mißt die Spiralfließfähigkeit bei 175°C und 686 N/cm² unter Verwendung einer Form nach dem EMMI-Standard.

(ii) Ausdehnungskoeffizient und Glasumwandlungstemperatur

65 Man verformt ein Teststück mit den Ausmaßen 5 x 5 x 5 mm bei 175°C während 2 Minuten und härtet bei 180°C während 4 Stunden nach. Man mißt den Ausdehnungskoeffizienten und die Glasumwandlungstemperatur

(Tg) des Teststücks unter Verwendung einer Agne-Testvorrichtung (Sinku Roko K. K.), währenddessen man es mit einer Geschwindigkeit von 5°C/Min. über einen Bereich von 25°C bis 250°C erhitzt.

(iii) Biegefestigkeit

Man formt für den Zugversuch einen Stab aus der Masse nach der JIS K-9611-Norm bei 175°C und 686 N/cm² während 2 Minuten und härtet bei 180°C während 4 Stunden nach. Man mißt die Biegefestigkeit des Stabs bei Raumtemperatur. Man hält den Stab weiterhin in einem Druckkocher (PC) bei 121°C und 100% während 24 Stunden. Man mißt ebenfalls die Biegefestigkeit des in dem Druckkocher behandelten Stabs.

5

10

(iv) Rißbeständigkeit beim Löten nach Feuchtigkeitsabsorption

Man kapselt einen flachen Baustein mit Ausmaßen von 14 × 20 × 2,3 mm (Dicke) und einem Inselbereich von 8 × 10 mm mit der Masse bei 175°C während 2 Stunden ein und härtet bei 180°C während 4 Stunden. Man läßt den Baustein in einem Behälter mit konstanter Temperatur/konstanter Feuchtigkeit bei 85°C und bei einer relativen Feuchtigkeit von 85°C stehen und taucht dann in ein Lötbad bei 260°C ein und mißt die Zeit, bis Risse auf dem Baustein auftreten.

15

Tabelle 1

20

Gestalt	mittlere Teilchen- größe	spezifische Oberfläche	Beispiel					Vergleichs- beispiel			
			1	2	3	4	5	1	2	3	4
			Menge an eingesetztem Siliciumdioxid (Gew.-Teile)					Siliciumdioxid (Gew.-Teile)			
Siliciumdioxid 1	kugelförmig	30 µm	0,5 m ² /g	160	-	-	160	-	352	320	192
Siliciumdioxid 2	kugelförmig	23 µm	2,2 m ² /g	-	160	-	-	160	-	-	-
Siliciumdioxid 3	kugelförmig	15 µm	0,8 m ² /g	-	-	160	-	-	-	-	-
Siliciumdioxid 4	kugelförmig	0,5 µm	8,0 m ² /g	32	32	32	-	32	-	-	-
Siliciumdioxid 5	kugelförmig	1,5 µm	14,2 m ² /g	-	-	-	32	-	-	-	-
Siliciumdioxid 6°	gemahlen	5 µm	-	-	160	160	160	160	-	-	160
Siliciumdioxid 7°	gemahlen	10 µm	-	-	-	-	-	160	-	-	-
Siliciumdioxid 8°	gemahlen	15 µm	-	-	-	-	-	-	-	-	352
<u>Eigenschaften</u>											
Spiralfließfähigkeit (cm)											
Ausdehnungskoeffizient (10-5/°C)											
Tg(°C)											
Biegefestigkeit											
Raumtemperatur N/cm ²											
PC-behandelt N/cm ²											
Rißbeständigkeit (Min.)											

40

30

35

45

50

55

60

65

° Siliciumdioxid 6: gemahlenes Siliciumdioxid, erhalten durch feines Zerkleinern von kugelförmigem Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von mindestens 75 µm in einer Kugelmühle während 2 Stunden, mit einer mittleren Teilchengröße von 5 µm, wobei der Anteil an grobkörnigen Teilchen von mindestens 48 µm Größe bis zu 0,1% beträgt.

° Siliciumdioxid 7: gemahlenes Siliciumdioxid, erhalten durch feines Zerkleinern von kugelförmigem Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 30 µm in einer Kugelmühle während 1 Stunde, mit einer mittleren Teilchengröße von 10 µm, wobei der Anteil an grobkörnigen Teilchen von mindestens 75 µm Größe bis zu 0,1% beträgt.

° Siliciumdioxid 8: gemahlenes Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 15 µm.

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, weisen die Epoxidharzmassen, die keine der drei Arten von kugelförmigen und gemahlenen Siliciumdioxiden gemäß der vorliegenden Erfindung (Vergleichsbeispiele 1 bis 4) enthalten, ein niedriges Fließvermögen, eine niedrige Biegefestigkeit nach der PC-Behandlung oder eine niedrige Rißbeständigkeit beim Löten auf. Die erfundungsgemäßen Epoxidharzmassen sind hinsichtlich dieser Eigenschaften ausgezeichnet, d. h. sie weisen eine geringer Spannung, ein gutes Fließvermögen beim Verformen und eine hohe Lötbeständigkeit nach Feuchtigkeitsabsorption auf.

Beispiele 6 bis 10 und Vergleichsbeispiele 5 bis 6

Man stellt eine Serie von Epoxidharzmassen her, indem man die gleiche Grundmasse und dann das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 mit der Maßgabe anwendet, daß man das in Tabelle 2 gezeigte Siliciumdioxid verwendet. Man untersucht die Massen in der gleichen Weise wie in Beispiele 1.

5 Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

10	mittlere Teilchen- Gestalt	spezifische Oberfläche	Beispiel 6 7 8 9 10	Vergleichsbeispiel	
				5	6
				Menge an eingemischtem Siliciumdioxid (Gew.-Teile)	
15	Siliciumdioxid 9°	kugelförmig	23 µm	2,2 m ² /g	80 200 300 220 140 200 200
	Siliciumdioxid 10°	kugelförmig	0,5 µm	8,0 m ² /g	40 40 20 60 20 - 40
	Siliciumdioxid 11°	gemahlen	5 µm	-	280 160 80 220 140 160 -
20	Siliciumdioxid 12°	kugelförmig	4 µm	-	- - - - - 40 -
	Siliciumdioxid 13°	gemahlen	1 µm	-	- - - - - - 160
<u>Eigenschaften</u>					
25	Spiralfließfähigkeit (cm)		65 70 75 62 100	55	58
	Ausdehnungskoeffizient (10 ⁻⁵ /°C)		1,2 1,2 1,2 1,0 1,8	1,2	1,2
	Tg (°C)		167 166 167 170 163	165	165
	Biegefestigkeit		135 132 127 133 133	127	133
30	Raumtemperatur N/cm ²		106 101 100 118 108	98	98
	PC-behandelt N/cm ²		≥30 ≥30 ≥30 ≥30 28	28	12
	Rißbeständigkeit (Min.)				

35 Bemerkungen:

° Siliciumdioxid 9: kugelförmiges Siliciumdioxid, erhalten durch Oberflächenbehandlung von Siliciumdioxid 13 mit 0,6 Gew.-% γ-Glycidoxypipryltrimethoxysilan (KBM 403, hergestellt durch Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.).
 40 ° Siliciumdioxid 10: kugelförmiges Siliciumdioxid, erhalten durch Oberflächenbehandlung von Siliciumdioxid 15 mit 1,0 Gew.-% KBM 403.
 ° Siliciumdioxid 11: kugelförmiges Siliciumdioxid, erhalten durch Oberflächenbehandlung von Siliciumdioxid 17 mit 0,8 Gew.-% KBM 403.
 ° Siliciumdioxid 12: kugelförmiges Siliciumdioxid, erhalten durch Oberflächenbehandlung von kugelförmigem Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 4 µm mit 0,9 Gew.-% γ-Glycidoxypipryltrimethoxysilan.
 45 ° Siliciumdioxid 13: gemahlenes Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 1 µm, erhalten durch feines Zerkleinern von kugelförmigem Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 30 µm in einer Kugelmühle während 3 Stunden.

50 Die Daten aus Tabelle 2 zeigen weiterhin, daß die erfindungsgemäßen Massen ein verbessertes Fließvermögen, eine verbesserte Biegefestigkeit nach der PC-Behandlung und eine verbesserte Rißbeständigkeit beim Löten aufweisen.

Patentansprüche

55 1. Epoxidharzmasse zum Einkapseln von Halbleitern, aus einem Epoxidharz, einem Härtungsmittel und einem anorganischen Füllstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Füllstoff (A) kugelförmiges Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 35 µm, (B) kugelförmiges Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 2 µm und (C) gemahlenes Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 15 µm umfaßt.

60 2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gemahlene Siliciumdioxid durch feines Zerkleinern von kugelförmigem Siliciumdioxid erhalten worden ist.

65 3. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 250 bis 700 Gew.-Teile Füllstoff pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge von Epoxidharz und Härtungsmittel vorhanden sind und der Füllstoff (A) 20 bis 80 Gew.-% kugelförmiges Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 35 µm, (B) 1 bis 20 Gew.-% kugelförmiges Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 2 µm und (C) 20 bis 80 Gew.-% gemahlenes Siliciumdioxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Füllstoffs, umfaßt.

4. Verwendung einer Epoxidharzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung eines gehärteten Produkts.